11 Veröffentlichungsnummer:

0 371 530

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89202809.3

(5) Int. Cl.5: C09C 1/02, C09C 1/00

② Anmeldetag: 08.11.89

@ Priorität: 27.11.88 DE 3840039

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.06.90 Patentblatt 90/23

Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT Aktiengesellschaft Reuterweg 14 D-6000 Frankfurt am Main(DE)

© Erfinder: Röhrborn, Hans-Joachim, Dr. Terniepenweg 88
D-4133 Neukirchen-Vluyn(DE)
Erfinder: Aderhold, Clemens, Dr. Josef-Brocker-Dyk 143

D-4150 Krefeld 1(DE)

(See Yerfahren zur Herstellung von chemoreaktivem Bariumsulfat unterschiedlicher Morphologie.

© Bei einem Verfahren zur Herstellung von chemoreaktivem Bariumsulfat durch Copräzipitation, nach Patentanmeldung P 37 18 277.3, wird zwecks Gewinnung eines chemoreaktiven Bariumsulfats gewünschter Morphologie die Ausfällung im wentlichen auf in wäßrigem Medium suspendierten, morphologisch vorgebildetem, feinteiligen anorganischem oder organischem Trägermaterial vorgenommen und dem chemoreaktiven Copräzipitat die Morphologie des vorgebildeten Trägermaterials aufgeprägt. Das Trägermaterial wird mit einem mittleren Äquivalentradius von 0,1 bis 200, vorzugsweise von 0,5 bis 5 μ eingesetzt.

EP 0 371 530 A1

Xerox Copy Centre

Verfahren zur Herstellung von chemoreaktivem Bariumsulfat unterschiedlicher Morphologie

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gefälltem chemoreaktiven Bariumsulfat unterschiedlicher Morphologie.

Charakteristisch für alle sogenannten aktiven Füllstoffe wie Silikate, Oxide, Ruß, Schwefel, ist eine Oberflächenreaktivität aufgrund von veresterbaren Hydroxylgruppen, reduzierbaren Carbonylbzw. Carboxylgruppen oder radikalisch spaltbaren Molekülketten (Polysulfide).

Diese Oberflächenreaktivität fehlt am Bariumsulfat. Das Zentralatom im (SO₄)²⁻-Tetraeder liegt in der höchsten Oxidationsstufe vor. Die hohe Ladungsdichte des Ba²⁺-lons gewährleistet seine Absättigung an der Kristalloberfläche.

Eine bekannte Maßnahme, die Nachbehandlung mit anorganischen und/oder organischen Hilfsstoffen, wie die Silanisierung, führt beim Bariumsulfat nicht zum gewünschten Erfolg, weil im Gegensatz zu den oxidischen Pigmenten, wie TiO₂, ZnO und SiO₂, bzw. zum Kohlenstoff auf der Oberfläche des BaSO₄-Korns keine veresterbaren bzw. komplexierbaren Oberflächenzentren vorhanden sind und eine Fixierung der Nachbehandlungskomponenten im Sinne einer kovalenten Bindung nicht stattfinden kann.

Aus EP-PS 142 695 ist ein Verfahren zur Herstellung eines schuppenförmigen Pigments bekannt, wobei in einer wäßrigen Suspension eines schuppenförmigen Substrats Bariumsulfat ausgefällt und das beschichtete Pigment abgetrennt und weiterbehandelt wird. Das Pigment wird in der Kosmetik wegen seiner besonderen Haft- und Ausbreiteigenschaften auf der Haut verwendet.

In der Patentanmeldung P 37 18 277.3 wird ein Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche beschrieben. In diesem Fällverfahren von Bariumionen mit Sulfationen in wäßrigem Medium die wird Ausfällung (Copräzipitation) des Bariumsulfats in Gegenwart von zusätzlichen, mit Bariumionen präzipitierbare und schwerlösliche Bariumverbindungen bildenden Anionen wasserlöslicher Verbindungen durchgeführt. In Abhängigkeit von der Konzentration der zugegebenen Fremdionen wird ein Produkt erhalten, das die Fremdionen entweder homogen über den Kristall verteilt enthält oder diese an der Oberfläche angereichert enthält.

Dieses Verfahren befriedigt in der technischen Praxis noch nicht in allen Fällen, weil entsprechend dem Kristallwachstum des Bariumsulfates sich die Morphologie des erhaltenen Fällproduktes (Copräzipitat) stets einstellt und praktisch nur Materialien hoher Dichte (ρ ~4,48 g/cm³) erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß chemoreaktives

Bariumsulfat beliebiger Morphologie sowie ggf. mit einer niedrigeren spezifischen Dichte des Produktes hergestellt werden kann, wenn bei dem Fällungsprozeß des Copräzipitates für die Anwesenheit geeigneter Trägermaterialien in dem wäßrigen Reaktionsmedium Sorge getragen wird.

Demgemäß wird das Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche durch Fällung von Bariumionen mittels Sulfationen in wäßrigem Medium, wobei die Ausfällung (Copräzipitation) in Gegenwart von zusätzlichen, mit Bariumionen präzipitierbare und schwerlösliche Bariumverbindungen bildenden Anionen wasserlöslicher Verbindungen durchgeführt wird nach Patentanmeldung P 37 18 277.3, gemäß der Erfindung verbessert und in solcher Weise ausgestaltet, daß die Ausfällung im wesentlichen auf in wäßrigem Medium suspendierten morphologisch vorgebildetem, feinteiligen anorganischem oder organischem Trägermaterial vorgenommen und dem chemoreaktiven Copräzipitat die Morphologie des vorgebildeten Trägermaterials aufgeprägt wird.

Die im Verfahren der Erfindung eingesetzten Trägermaterialteilchen unterschiedlichster vorgebildeter Morphologie können Kristalle, kugel-, würfel-, plättchen- oder faserförmige Teilchen sein.

Als feinteiliges Trägermaterial bestimmter Morphologie eignen sich natürliche oder synthetische anorganische Stoffe oder feinteilige synthetische Polymere wie Polyester, Polyamid, zweckmäßig als Fasern. Geeignete natürliche oder synthetische anorganische Stoffe sind beispielsweise aufbereitete natürliche Mineralien wie Quarzmehl, Schwerspat, Ton, Schichtsilikate, Kreide; oder synthetische anorganische Stoffe wie gefälltes Bariumoder Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Flugasche, Siliciumdioxid, aus Glasschmelzen gewonnene Fasern oder Microperlen, Kohlenstoffasern, Graphit. Natürliches oder gefälltes feinkristallines Bariumsulfat stellt ein bevorzugtes Trägermaterial dar.

Die feinteiligen Trägermaterialien werden mit einem mittleren Äquivalentradius von 0,1 bis 200 μ m eingesetzt. Bevorzugt werden Äquivalentradien von 0,1 bis 100 μ m eingesetzt und insbesondere eignen sich mittlere Äquivalentradien von 0,5 bis 5 μ m.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden die feinteiligen Trägermaterialien zweckmäßig in der wäßrigen Lösung suspendiert, welche die Sulfationen und die weiteren anionischen Fremdionen enthält, die im Copräzipitat mit Bariumionen weitere schwerlösliche Bariumverbindungen bilden. Diese Suspension stellt quasi die eine Reaktionskomponente dar, während die andere Reaktionskomponente von der wäßrigen Lösung

45

25

35

45

50

55

eines Bariumsalzes, wie Bariumchlorid gebildet Diese Reaktionskomponenten (Lösungen und/oder Suspensionen) können in an sich bekannter Weise zusammengeführt werden. Je nach der gewünschten Feinheit der ausgefällten Beschichtung mit chemoreaktivem Bariumsulfat bzw. der erforderlichen Schichtdicke werden die Lösungen bzw. Suspensionen in einer Fällungs-Vorrichtung oder in einer Zerstäubungseinrichtung zusammengeführt. Dabei erfolgt die Ausfällung eines Copräzipitats auf den suspendierten Trägermaterialien und das Copräzipitat wächst bei dieser Verfahrensweise epitaktisch auf den vorgebildeten Teilchen bestimmter Morphologie und unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung auf wie Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat, Graphit.

In dem Verfahren der Erfindung werden als Anionen wasserlöslicher organischer bzw. anorganischer Verbindungen die gleichen Verbindungen wie auch im Verfahren der Patentanmeldung P 37 18 277.3 verwendet.

Diese zusätzlichen anionischen Komponenten werden zweckmäßig der wäßrigen Lösung zugesetzt, welche die anorganische Sulfatkomponente, wie Alkalisulfat, enthält. Die zusätzliche anionische Komponente wird in einer Menge von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf aufgefälltes Bariumsulfat, verwendet.

Geeignete organische wasserlösliche Verbindungen der Erfindung sind Verbindungen aus der Gruppe Alkyl- und Aryisulfonate, Alkyl- und Aryisulfate oder Alkyl- und Arylphosphorsäureester, wobei der Alkyl- oder Arylrest ggf. durch funktionelle Gruppen teilweise substituiert sein kann, oder perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate. Beispielsweise werden in dem Verfahren der Erfindung eingesetzt: Natriumdodecylbenzolsulfonat

Natriumlaurylsulfat

Natriumcetylsulfat

Phosphorsäuremonoethylmonobenzylester Lithiumperfluoroctansulfonat.

Als Verbindungen, die mit funktionellen Gruppen substituierte Alkyl- oder Arylreste tragen, eignen sich solche mit Halogen, Hydroxyl-, Amino-Imino- Epoxi- oder Mercapto-Gruppen oder einer endständigen Doppelbindung, beispielsweise

12-Brom-1-dodecansulfonsäure

Natrium-10-hydroxy-1-decansulfonat

Natrium-Carrageenan

Natrium-10-Mercapto-1-Cetansulfonat

Natrium-16-Ceten(1)suifat.

Als Anionen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen (andere anorganische Verbindungen als Sulfate) werden anorganische Verbindungen aus der Gruppe Thiosulfat, Silikat, Fluorid, Fluorsilikat, Monofluorphosphat oder Wolframat eingesetzt. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃ . 5 H₂O)

Natriumsilikat (Na2SiO3), Natriumfluorid (NaF) Lithiumhexafluorosilikat (Li₂(SiF₆) . 2 H₂O) Natriumfluorophosphat (Na₂PO₃F)

Natriumpolywolframat (3 Na₂WO₄ . 9 WO₃ . H₂O).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, auf vorgelegten Trägermaterialien bestimmter Morphologie aufgewachsenen chemoreaktiven Bariumsulfate können eine für den vorgesehenen Verwendungszweck geeignete Nachbehandlung erfahren.

Sind der Bariumsulfatbeschichtung z.B. durch die Dotierungskomponenten saure bzw. veresterbare Hydroxylgruppen, wie - \$i-OH, O = P -OH oder - Ti-OH, aufgeprägt oder befinden sich in der Kristallitoberfläche neben den (SO₄)2--Anionen durch Copräzipitation eingebrachte, andere chemisch umsetzbare Gruppen, wie S2-, SH- oder F-, so kann diese BaSO4-Schicht mit geeigneten Nachbehandlungskomponenten bzw. Kupplungsmitteln für das jeweilige Einsatzgebiet ausgerüstet werden. Ein im allgemeinen eingesetzter Haftvermittler bzw. Kupplungsmittel sind organofunktionelle Alkoxysilane, wie Vinyltrimethoxysilan.

Es werden aber auch Alkoxytitanate, -zirkonate oder -aluminate eingesetzt. Das Aufbringen des Haftvermittlers erfolgt auf an sich bekannte Weise. Er kann in einem Lösungsmittel gelöst auf das Pigment aufgebracht werden, wobei das Lösungsmittel abgezogen und der Feststoff getrocknet wird. Oder die Belegung erfolgt bei flüssigen Haftvermittlern durch Verdüsen des Mittels auf das im Mischbett bewegte Pigmentpulver.

Dem nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten chemoreaktiven Bariumsulfat-Pigment wird sowohl eine bestimmte Morphologie als auch eine definierte Funktionalität aufgeprägt, die eine kovalente Wechselwirkung zwischen dem Pigment und z.B. der Polymermatrix eines Reaktivharzes bzw. von thermoplastischen Polymeren herzustellen vermag. Beispielsweise wird auch die Kristallisationsgeschwindigkeit teilkristallisierter Thermoplaste erhöht. Durch Einbindung des nach dem Verfahren chemoreaktiven Erfindung hergestellten Bariumsulfat-Pigments in ein thermoplastisches Polymer oder organisches System werden diesem im Sinne eines Verbundwerkstoffes definierte mechanische, optische und thermische Festkörpereigenschaften erteilt.

Das nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte chemoreaktive Bariumsulfat-Pigment unterschiedlicher Morphologie wird beispielsweise als aktive disperse Festkörperkomponente in natürlichen oder synthetischen Elastomeren, thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen und keramischen Massen verwendet.

Die Vorteile des Verfahrens der Erfindung sind darin zu sehen, daß durch die fest haftende Ausfäl10

15

20

40

45

lung von chemoreaktivem Bariumsulfat auf eine Vielzahl von Trägermaterilaien praktisch jede gewünschte Morphologie eines Bariumsulfat-Kompositionspigmentes erhalten werden kann. Dabei wird in besonders wirtschaftlicher Weise die chemoreaktive BaSO₄-Beschichtung nur als dünne fixierte Hülle auf den vorgelegten Trägerteilchen aufgebracht. Dadurch können mit Trägermaterialien von geringem spezifischen Gewicht auch chemoreaktive Bariumsulfat-Pigmente mit kleinerer Dichte - bezogen auf ein massives Pigment mit chemoreaktiver Oberfläche -erhalten werden.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher und beispielhaft erläutert.

Beispiel 1

In einem Rührgefäß wurden 500 g aufbereiteter natürlicher Schwerspat in 1000 ml Na₂SO4-Lösung mit der Konzentration 35,9 g/l bei Raumtemperatur suspendiert. In die sanft gerührte Schwerspatsuspension wurden 8 g Na-laurylsulfat eingetragen und gelöst. Dieser Ansatz wurde unter stetigem Rühren in einer Fällzelle mit BaCl2-Lösung (50 g/l) zur Reaktion gebracht. Es wurden neben dem Schwerspat und dem Na-laurylsulfat 0,050 mol/min Na₂SO₄ und 0,046 mol/min BaCl₂ durchgesetzt. Bezogen auf 100 g vorgelegten natürlichen Schwerspat wurden somit 10,4 g BaSO₄ mit chemoreaktiver Oberfläche gebildet und aufgefällt. Das angefallene Produkt wurde filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen bis zu einer Leitfähigkeit der Suspension von 100 µS/cm und sodann bei 110 °C getrocknet. Die Kohlenstoffbestimmung des trockenen Produktes ergab einen Kohlenstoffgehalt von 0,57 %.

Das Kompositionsprodukt (Gewichtsverhältnis, natürlicher Schwerspat zu BaSO₄ mit chemoreaktiver Oberfläche, 9,5:1) unterscheidet sich in seinen Eigenschaften signifikant vom vorgelegten Schwerspat. Der beschichtete Schwerspat wird von netzmittelfreiem Wasser nicht mehr benetzt.

Beispiel 2

In einem Rührgefäß wurden 250 g plättchenförmiges Talkum in 1000 ml NaSO₄-Lösung mit der Konzentration von 35 g/l unter Zusatz von 50 ml Methanol bei Raumtemperatur suspendiert. Die Suspension wurde mit 7 g NaOH alkalisch eingestellt und mit 18,6 g Na₂SiO₃-Lösung (Dichte 1,346 g/cm³) versetzt. Dieser Ansatz wurde unter stetigem Rühren in einer Fällapparatur mit einer BaCl₂-Lösung der Konzentration 50 g/l zur Reaktion gebracht. Es wurden neben dem Talkum und dem Na₂SiO₃ 0,050 mol/min Na₂SO₄ und 0,045 mol/min

BaCl₂ durchgesetzt. Bezogen auf 100 g vorgelegtes Talkum wurden somit 21 g BaSO₄ mit chemoreakiver Oberfläche gebildet und ausgefällt. Das angefallene Produkt wurde filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen bis zu einer Leitfähigkeit der Suspension von 100 μS/cm und sodann bei 110°C getrocknet. Die naßchemische Analyse des Produktes ergab einen gegenüber dem vorgelegten Talkum um 0,84 % erhöhten SiO₂-Gehalt.

Das sehr helle oberflächenreaktive Kompositionsprodukt läßt sich gleichermaßen problemlos in Polymerschmelzen einarbeiten wie das üblicherweise eingesetzte Talkum, steigert aber deutlich die Kristallisationsgeschwindigkeit von teilkristallinen Thermoplasten im Vergleich zum reinen Talkum.

Beispiel 3

In einem Rührgefäß wurden 500 g gefälltes BaSO₄ mit würfelförmiger Morphologie und einem mittleren Äquivalenzdurchmesser von 8.8 µm in 1000 ml Na₂SO₄-Lösung mit der Konzentration 35,9 g/l bei Raumtemperatur suspendiert. Die stetig gerührte Suspension wurde mit 7 g NaOH alkalisch eingestellt und mit 18,6 g Na₂SiO₃-Lösung (Dichte 1,346 g/cm3) versetzt. Der Ansatz wurde unter Rühren in einer Fällapparatur mit einer BaCl2-Lösung der Konzentration 50 g/l zur Reaktion gebracht. Es wurden neben dem vorgelegten BaSO4 und dem Na₂SiO₃ 0,050 mol/min Na₂SO₄ und 0,045 mol/min BaCl₂ durchgesetzt. Bezogen auf 100 g vorgelegtes kristallines würfelförmiges BaSO4 wurden somit 10.1 g BaSO4 mit chemoreaktiver Oberfläche gebildet und aufgefällt. Das angefallene Kompositionsprodukt wurde filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen bis zu einer Leitfähigkeit der Suspension von 100 µs/cm und sodann bei 110°C getrocknet. Die Belegung des würfelförmigen Trägermaterials kann elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden.

Beispiel 4

Aus dem gemäß Beispiel 3 - durch Auffällung silikatisch -modifizierten Bariumsulfat mit würfelförmiger Morphologie wurde mit wasserfreiem Isopropanol eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% hergestellt. Unter stetigem Rühren wurde eine 1%ige Lösung von Vinyltrimethoxysilan in wasserfreiem Isopropanol zugetropft, so daß in der Mischung bei Reaktionsende 0,08 Gew.-% des Silans bezogen auf das Produkt aus Beispiel 3 vorlagen. Die Dispersion wurde ca. 1 Stunde bei 40°C gerührt und dann abfiltriert. Das physisorptiv gebundene Silan wurde mit wasserfreiem Isopropanol ausgewaschen und das Produkt getrocknet.

20

25

30

40

45

50

55

Es fiel ein Pigment an, auf dem IR-spektroskopisch die Vinylgruppierungen nachgewiesen werden konnten.

Ansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von chemoreaktivem Bariumsulfat durch Fällung von Bariumionen mittels Sulfationen in wäßrigem Medium, wobei die Ausfällung (Copräzipitation) in Gegenwart von zusätzlichen, mit Bariumionen präzipitierbare und schwerlösliche Bariumverbindungen bildenden Anionen wasserlöslicher Verbindungen durchgeführt wird nach Patentanmeldung P 37 18 277.3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung im wesentlichen auf in wäßrigem Medium suspendierten, morphologisch vorgebildetem, feinteiligen anorganischem oder organischem Trägermaterial vorgenommen und dem chemoreaktiven Copräzipitat die Morphologie des vorgebildeten Trägermaterials aufgeprägt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial natürliche oder synthetische anorganische Stoffe oder feinteilige synthetische polare Polymere eingesetzt werden.
- 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Trägermaterial mit einem mittleren Äquivalentradius von 0,1 bis 200, vorzugsweise von 0,5 bis 5 µm eingesetzt wird
- 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen wasserlöslicher organischer Verbindungen eingesetzt werden.
- 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß organische Verbindungen aus der Gruppe Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylsulfate oder Alkyl- und Arylphosphorsäureester, wobei der Alkyl- oder Arylrest ggf. durch funktionelle Gruppen teilweise substituiert sein kann, oder perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate eingesetzt werden.
- 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen eingesetzt werden.
- 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische Verbindungen aus der Gruppe Silikat, Fluorid, Fluorsilikat, Monofluorphosphat oder Wolframat eingesetzt werden.
- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die eine zusätzliche schwerlösliche Bariumverbindung bildet, der verwendeten Sulfationenlösung zugesetzt wird.
 - 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die eine zusätzliche schwerlösliche Bariumverbindung bildet, in einer Menge von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf aufgefälltes Bariumsulfat, eingesetzt wird.

- 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem chemoreaktiven Copräzipitat beschichtete Trägermaterial abgetrennt, getrocknet und mit einem funktionellen Silanderivat oder funktionellen Siloxan nachbehandelt wird.
- 11. Verwendung des nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten, mit chemoreaktivem Bariumsulfat unterschiedlicher Morphologie beschichtetem Trägermaterial als aktive feindisperse Festkörperkomponente in natürlichen oder synthetischen Elastomeren, thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen und keramischen Massen
- 12. Kompositionspigment aus mit Bariumsulfat beschichtetem Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß das abgeschiedene Bariumsulfat chemoreaktiv ist und die Morphologie des Trägermaterials aufweist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 89 20 2809

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, Betrifft			Betrifft	KLASSIFIKATION DER
Kategorie	der maßgebli		Anspruch	ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-11752 (BASF)			C09C1/02
ļ	-			C09C1/00
A	GB-A-960639 (GEORGIA K	AOLIN CO.)		
A	FR-A-1382534 (ASSOCIATION	ED CHEMICAL CO.)		
A .	GB-A-466216 (LAPORTE)			
A	US-A-2081835 (J. B. PII	ERCE)		
A	DE-A-1717096 (BAYER)			
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vo	. 106, no. 4, 26 Januar		
	Columbus, Ohio, USA			
	Seite 77; rechte Spalte	· ·		
	&JP-A-61123673(TOYOTA N * Zusammenfassung *	OTOR CO.)(11.06.1986)		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vo	l. 100, no. 16, 16 April		
	1984	,		RECHERCHIERTE
	Columbus, Ohio, USA			SACHGEBIETE (Int. Cl.5
	Seite 87; linke Spalte;			
	&JP-A-58120520(SAKAI CH	HEMICAL INDUSTRY CO.)		C09C
	(18.07.1983)			CO9D
	* Zusammenfassung *			
A	WORLD SURFACE COATINGS	ARSTRACTS		
	vol. 59, no. 523, Janua		1	
		26: &JP-A-85028766(ONAHAMA		
	SAKAI KAGAKU)		ł	
		•		
			-	
		•]	
			İ	
			-	
Der voi	rliegende Recherchenbericht wurd	le für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG		08 FEBRUAR 1990	VAN	BELLINGEN I.

EPO FORM 1503 03.82 (PO403)

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
 Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
 A: technologischer Hintergrund
 O: nichtschriftliche Offenbarung
 P: Zwischenliteratur

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument